

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Susumu YOSHINO et al.

Application No.: 10/733,266

Filed: December 12, 2003

Docket No.: 118036

For: IMAGE FORMING METHOD

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

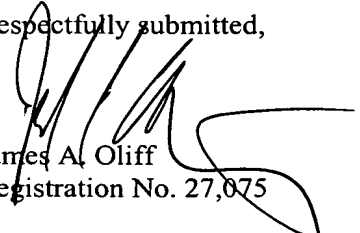
Japanese Patent Application No. 2003-140669 filed on May 19, 2003

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

☒ is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,


James A. Oliff
Registration No. 27,075

Joel S. Armstrong
Registration No. 36,430

JAO:JSA/amo

Date: May 21, 2004

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

**DEPOSIT ACCOUNT USE
AUTHORIZATION**

Please grant any extension
necessary for entry;
Charge any fee due to our
Deposit Account No. 15-0461

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 5月19日
Date of Application:

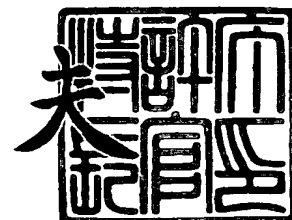
出願番号 特願2003-140669
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-140669]

出願人 富士ゼロックス株式会社
Applicant(s):

2004年 1月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3110175

【書類名】 特許願

【整理番号】 FE03-00253

【提出日】 平成15年 5月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 13/09

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 吉野 進

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 坂井 素子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 飯田 能史

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 坂井 末子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 山口 石

【特許出願人】

【識別番号】 000005496

【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049
【弁理士】
【氏名又は名称】 中島 淳
【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995
【弁理士】
【氏名又は名称】 加藤 和詳
【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279
【弁理士】
【氏名又は名称】 西元 勝一
【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025
【弁理士】
【氏名又は名称】 福田 浩志
【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9503326
【包括委任状番号】 9503325

【包括委任状番号】 9503322

【包括委任状番号】 9503324

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 静電潜像担持体の表面を帯電させる帯電工程、該静電潜像担持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該静電潜像を現像剤を用いてトナー画像とする現像工程、静電潜像担持体表面に形成されたトナー画像を被転写体表面に転写する転写工程、被記録体表面に転写されたトナー画像を熱定着する定着工程、及び静電潜像担持体表面の残留トナーを除去するクリーニング工程を含む画像形成方法であって、

前記クリーニング工程で回収された残留トナーをリサイクルトナーとして再使用し、かつ、前記現像剤に補給される補給トナー全量中の前記リサイクルトナーの割合が、15質量%以上であることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法において、静電潜像の現像のために使用する画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真法においては、感光体（静電潜像担持体）表面に形成された静電潜像を、着色剤を含むトナーでトナー画像として現像し、得られたトナー画像を、直接あるいは中間転写体を介して被記録体表面へ転写し、これを熱ロール等で定着することにより画像が得られ、他方、その静電潜像担持体は再び静電潜像を形成するために、一般にクリーニングされる。そして、このような電子写真法等に使用される乾式現像剤としては、結着樹脂に着色剤等を配合したトナーを単独で用いる一成分現像剤と、そのトナーにキャリアを混合した二成分現像剤とに大別される。

【0003】

このような電子写真法を用いた一般の電子写真装置においては、前記のように

、静電潜像担持体の静電潜像をトナーで現像し、そのトナー画像を中間転写体等の被転写体に転写し、その後、最終的に被記録体に転写されたトナー画像は、定着装置により定着される。この場合、トナー転写後の静電潜像担持体では、転写されずに残留したトナーをクリーニング装置でクリーニングして回収容器に集めて廃棄している。したがって、この残留トナーをリサイクルトナーとして再利用することができれば、資源の有効活用を図ることができる。

【0004】

ところが、上記残留トナーをリサイクルトナーとして使用すると、転写紙（被記録体）の紙粉が混入したり、また、外添剤の埋没乃至剥がれが生じたトナーが混入するために、地汚れ、トナー飛散等の問題が発生しやすくなることが指摘されている。

【0005】

残留トナーをリサイクルトナーとして有効利用する技術として、リサイクルトナーと初期トナーとの離型剤量及び外添剤量の比を規定してキャリアの劣化を抑え、耐久性能を向上させる方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、初期トナーの外添剤量を補充トナーの外添剤量より少なくする関係を維持するトナーの組み合わせで、現像剤の流動性、帯電安定性を良好にする方法が提案されている（例えば、特許文献2参照）。さらに、球形化度及び帯電量の異なる2種類の微粒子を添加したトナーにおいて、微粒子を添加していないトナー母体粒子の帯電量が、2種類の微粒子を各々添加したトナーの帯電量の間となるような組み合わせとすることにより、転写効率が高く、廃棄トナーを削減することができる方法も示されている（例えば、特許文献3参照）。

しかし、上記いずれ方法も、リサイクルトナーを用いて高品位な画像を安定的に得る手段としては十分ではない。

【0006】

また一方、静電潜像担持体としての感光体の特性を長期に保持するためには、感光体表面がある程度磨耗するようにシステムとして制御する必要がある。磨耗が少なすぎる場合、感光体表面が汚染され、例えば複写、プリント画像として画像濃度が下がる「白抜け」や、文字画像がボヤける「画像流れ」等のディフェク

トが発生しやすい。さらに、この磨耗は感光体表面全体にわたってできる限り均一に進行させる必要がある。

したがって、リサイクルトナーを用いた場合にも、上記感光体の均一な磨耗を確保する必要がある。

【0007】

感光体表面の残留トナー等を除去するクリーニング方法としては、ファークラシ、磁気ブラシ等を使用する方法や、材質が弾性体であるクリーニングブレードを使用する方法等、各種の方法があるが、材質が弾性体であるクリーニングブレードを使用して静電潜像担持体表面を摺擦し、トナーを掻き落とす方法（以下、「ブレードクリーニング」と称することがある）が、安価でかつ性能安定性が高いことより一般的に用いられている。しかし、ブレードクリーニングでは、静電潜像担持体の磨耗や傷など様々な不具合が生じる場合があり、そのようなディフェクトが生じないように精密に制御されなければならない。

【0008】

ブレードクリーニングを安定に制御するために、脂肪酸金属塩で処理した酸化チタン粒子、水系中で脂肪酸化合物を加水分解しながら表面処理された酸化チタン微粒子、脂肪酸金属塩で表面処理された無機化合物、脂肪酸アルミニウムで表面処理して疎水化した微粒子酸化チタン等を、トナー粒子に添加する方法が提案されている（例えば、特許文献4～7参照）。これらの方法では、脂肪酸金属塩を表面処理に用いることで、脂肪酸金属塩自体の粒径の大きさに由来する上記課題をある程度回避している。しかし、いずれの場合もある程度効果を示すものの、感光体表面の傷防止は不十分である。

【0009】

また一方では、疎水性硬質微粉末をトナーに外添し、硬質微粉末の研磨効果により感光体を削り、トナーフィルミングを防止している（例えば、特許文献8参照）。しかし、この手法はフィルミング抑制には効果的ではあるものの、感光体表面を摩耗し、著しく感光体寿命を低下させるという欠点がある。また同時に、クリーニングブレードが硬質微粉末により摩耗し、著しくブレード寿命を低下させるという欠点がある。

【0010】

【特許文献1】

特開平7-209902号公報

【特許文献2】

特開平11-95553号公報

【特許文献3】

特開平11-153881号公報

【特許文献4】

特開平4-452号公報

【特許文献5】

特開平5-66607号公報

【特許文献6】

特開平5-165250号公報

【特許文献7】

特開平10-161342号公報

【特許文献8】

特開平2-89064号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の問題点を解決することを目的とする。

すなわち、本発明は、転写工程後のクリーニング工程で静電潜像担持体表面から回収された残留トナーを、トナー回収装置を介して現像部またはトナー補給部の中に戻して、リサイクルトナーとして再使用する画像形成方法において、画像ディフェクトなく安定に高品位な画像を提供し続ける画像形成方法を提供することを目的とする。

また本発明は、クリーニング工程におけるクリーニング特性を安定させ、静電潜像担持体としての特性を長期に維持できる画像形成方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記目的を達成するべく鋭意研究を重ねた結果、特定のトナーリサイクル比率（補給トナー全量中のリサイクルトナーの割合）とすることにより、上記の目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち本発明は、

<1> 静電潜像担持体の表面を帯電させる帯電工程、該静電潜像担持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該静電潜像を現像剤を用いてトナー画像とする現像工程、静電潜像担持体表面に形成されたトナー画像を被転写体表面に転写する転写工程、被記録体表面に転写されたトナー画像を熱定着する定着工程、及び静電潜像担持体表面の残留トナーを除去するクリーニング工程を含む画像形成方法であって、

前記クリーニング工程で回収された残留トナーをリサイクルトナーとして再使用し、かつ、前記現像剤に補給される補給トナー全量中の前記リサイクルトナーの割合が、15質量%以上であることを特徴とする画像形成方法である。

【0014】

本発明においては、前記静電潜像担持体の表面層が、電荷輸送性を有し、シロキサン結合を有する架橋樹脂を含むことが好ましく、前記トナーの形状係数 $SF1$ が、100～140の範囲であることが好ましい。

【0015】

また本発明は、前記現像工程における非画像形成時に、クリーニング部に供給するトナーバンドを前記像担持体表面に形成するトナーバンド形成工程を有することが好ましく、前記補給トナー全量中のリサイクルトナーの割合が、20%以上であることが好ましい。

【0016】

本発明においては、キャリアとトナーとからなる現像剤が用いられ、該キャリアが、芯材表面にマトリックス樹脂中に導電材料が分散含有された樹脂被覆層を有するものであることが好ましい。また、前記トナーは、離型剤を含有すること

が好ましい。

【0017】

さらに、本発明においては、前記定着工程が定着部材表面に実質的に離型性液体が供給されない定着工程であることが好ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明は、静電潜像担持体の表面を帯電させる帯電工程、該静電潜像担持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該静電潜像を現像剤を用いてトナー画像とする現像工程、静電潜像担持体表面に形成されたトナー画像を転写体表面に転写する転写工程、被記録体表面に転写されたトナー画像を熱定着する定着工程、及び静電潜像担持体表面の残留トナーを除去するクリーニング工程を含む画像形成方法であって、前記クリーニング工程で回収された残留トナーをリサイクルトナーとして再使用し、かつ、前記現像剤に補給される補給トナー全量中の前記リサイクルトナーの割合が、15質量%以上であることを特徴とする。

【0019】

前述のように、リサイクルトナーを使用する画像形成方法においては、リサイクルトナーは未使用トナーと比べて、外添剤の埋没や剥がれが生じているため、これらの現像剤中への混入により画質低下やトナー飛散等の問題が生じてしまう。この原因は、トナー母体粒子に添加した外添剤が、クリーニング等のストレスによって脱離したりトナー母体粒子の中に埋設したりすることで、トナー帯電量が不安定になることにある。したがって、リサイクルトナーの諸特性を改善するためには、未使用トナーとリサイクルトナーとの間のトナー構造変化がない、或いは小さいことが重要である。

【0020】

ところで、従来の上記問題改善の視点は、トナーそのものをトナー構造が変化しにくい構造にする、あるいはトナー構造が変化しても帯電特性等に変化が出ないようすることであった。

【0021】

本発明者らが鋭意検討した結果、クリーニング工程におけるクリーニング部（感光体とクリーニング部材との摺擦部）で回収されるトナー量が多い場合、回収されたトナーは、リサイクルトナーとして良好に使用できることを見出した。これは、クリーニング部でトナーにかかるストレスが、そこに存在するトナー量が多いことで分散し、トナー 1 個あたりに受けるストレスが微小になること、更にそれによってトナー構造の変化が小さく抑制されることが原因と考えられる。

【0022】

また、クリーニング部に豊富にトナーが存在することで、クリーニング特性が安定にもなる。ブレードクリーニングでは、前述のようにクリーニングブレードにて静電潜像担持体を摺擦して残留トナーを掻き落としているため、静電潜像担持体とクリーニングブレードとの摩擦抵抗によりクリーニングブレードのエッジが変形し、微小な楔状の空間（マイクロタックアンダー部）を形成している。該マイクロタックアンダー部に侵入したトナーは入れ替わり難く非流動領域を形成する。実はこの非流動領域の存在がブレードクリーニングにとって重要であり、非流動領域が実際にトナーを掻き落とすべく機能している。

【0023】

よって、クリーニング部に豊富にトナーがあることで、上記非流動領域がマイクロタックアンダー部全般に均一に形成されることとなる。これにより、クリーニング特性が安定し、プリント画像として画像濃度が下がる「白抜け」、文字画像がボヤける「画像流れ」等の画像ディフェクトも防止可能になる。

【0024】

以上のように、本発明においてはクリーニング部に豊富にトナーを供給することで、クリーニング時におけるトナーへのストレスを低減させ、同時にクリーニング特性の安定化を実現するものであり、上記クリーニング部へのトナー供給量は、前記リサイクルトナーが画像形成装置使用時における補給トナーと共に現像器等に收容されることから、該補給トナー全量中のリサイクルトナーの割合で示される。

【0025】

本発明においては、上記補給用トナー全量中のリサイクルトナーの割合が、1

5質量%以上であることが必要である。リサイクルトナーの割合が15質量%未満では、前記クリーニング部へのトナー供給量が十分でなく、トナーの構造変化を微小にすることができず、また、前記マイクロタックアンダー部における非流動領域を均一に形成することができない。

【0026】

さらに、上記補給用トナー全量中のリサイクルトナーの割合は、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましい。ただし、補給用トナー中のリサイクルトナーの割合が高くなりすぎると、補給後の現像剤中のトナー濃度が高くなりすぎ、キャリアとの効率的な摩擦帯電が行われなくなる場合があるため、上記割合の上限は50質量%程度である。

【0027】

なお、トナーリサイクル機構を有する画像形成装置においては、初期の画像形成時にはリサイクルトナーがない、あるいは少ない状態であることから、前記本発明に規定する「補給トナー全量中におけるリサイクルトナーの割合が15質量%以上」とは、全く画像形成を行っていない新規画像形成装置を使用開始後、A4サイズの記録用紙（被記録体）で5000枚プリントを行った時に満たすべき条件を意味する。

【0028】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

前記補給用トナー全量中のリサイクルトナーの割合を15質量%以上とするためには、クリーニング部に豊富にトナーが供給される必要があるが、通常の転写効率で画像形成を行いトナーをリサイクルする場合には、上記リサイクルトナーの割合は5～12質量%程度の範囲であるため、目標とするリサイクルトナーの割合を得ることができない。

【0029】

これを達成する方法としては、特に制限はないが、例えば、トナーの転写効率を低めて感光体表面の残留トナーを増加させクリーニング部へトナーを豊富に供給する方法、システムの所謂トナーバンドを設けてクリーニング部へトナーを豊富に供給する方法等が考えられる。

以下、必要とされるリサイクルトナーの割合を達成するために、本発明において好ましく用いられるトナーバンド形成方法について説明する。

【0030】

一般に、電子写真方式の画像形成では、作製する画像によっては非画像部等、画像の少ない部分でクリーニング部へのトナーの供給量が極端に少なくなるが、非画像形成時に上記トナーの供給量が不足している部分へトナーを供給（トナーバンド形成工程）することで、クリーニング部でのトナーの不足分を補うことが可能となる。

【0031】

つまり、感光体表面の画像の多い部分に対応するクリーニング部にトナーを過剰供給することなく、画像のない部分もしくは少ない部分に対応するクリーニング部に必要な量のトナーを供給すべく、所定量のトナーバンドが形成される。なお、前記「非画像形成時」とは、画像形成サイクルとその次の画像形成サイクルとの間の記録用紙の供給がされない間等、通常の画像形成サイクルが行われない時をいう。

【0032】

上記トナーバンドとして形成されるトナー画像としては、クリーニングブレードの長手方向全体にトナーが供給されるパターンであればよく、ベタ画像、ハーフトーン画像、ライン画像等何れでもよいが、感光体回転（移動）方向の長さが0.5mm～20mmの範囲、感光体回転（移動）方向に直交する長さがクリーニングブレードの長手方向の長さと同じ長さであり、画像密度30～100%の範囲であることがより好ましい。

【0033】

前記回転方向の長さが0.5mm未満であると、画像密度に左右されず安定にトナーがクリーニングブレードに供給されない場合があり、感光体表面が均一に研磨されない場合がある。また、前記回転方向の長さが20mmを越えると、トナーが弾性体クリーニングブレードに過剰に供給されてしまう場合がある。

一方、前記画像密度が30%未満であると、画像密度に左右されず安定にトナーが弾性体クリーニングブレードに供給されない場合があり、感光体表面が均一

に研磨されない場合がある。

【0034】

前記トナーバンドを形成するタイミングは、一定の枚数、サイクル、時間等每であればよく、任意のタイミングであって構わないが、インターバルがA4サイズ画像で10枚プリントにつき1回乃至200枚プリントにつき1回の範囲であることが好ましい。前記インターバルがA4サイズ画像200枚プリントに1回より間隔が開くと、補給トナー中のリサイクルトナーの割合を安定的に15質量%以上とすることができない場合がある。

【0035】

このようにトナーバンドを非画像形成時に形成することにより、クリーニングブレードが感光体に当接する全領域部分に対し、作製される画像の密度およびその時間的頻度のばらつきに左右されることなく、より安定してクリーニングブレードと感光体との摺擦部へ豊富にトナーを供給することが可能となる。

【0036】

トナーバンドの供給は、感光体の任意の枚数における、複写機の場合はCCDセンサーなどによる積算画像読み取り情報、プリンターの場合は出力画像情報の感光体の軸方向位置の積算画素情報（両者を併せて、単に「積算画像情報」という。）を記憶し、その情報を元に、それぞれの軸方向位置の積算画像情報に応じたトナー画像を非画像形成サイクルに作製し、クリーニングブレードへ供給することにより達成することができる。

【0037】

本発明においては、以上のように上記感光体表面へのトナーバンドの形成タイミングを制御し、形成されたトナーバンドを、材質として弾性体を用いた弾性体クリーニングブレード等により除去させることで、補給トナー中のリサイクルトナーの割合を一定値以上にすることができる。そして、これに伴ってトナーにかかるストレスを低減でき、トナー構造変化を小さくすることができるとともに、感光体汚染が原因の画像濃度が下がる「白抜け」、文字画像がボヤける「画像流れ」等のディフェクト、更に摩耗や傷を抑制することができ、かつ良好なクリーニング性を確保することができる。

【0038】

本発明に用いられる現像剤は、一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤でもよいが、フルカラー画像形成を行う観点からはトナーは非磁性であることが好ましく、さらにトナー帯電量制御の容易性の点からも、トナーとキャリアとからなる二成分現像剤を用いることが好ましい。

【0039】

本発明において現像剤に用いられるトナーは、結着樹脂、着色剤、及び離型剤とからなり、体積平均粒径が $2 \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲のものをを用いることが好ましい。また、高い現像性、転写性、及び高画質の画像を得ることができるだけでなく、トナー流動性を改善し、クリーニング部で回収されたのち、現像器、トナー補給部等に回収トナー（リサイクルトナー）を搬送させやすくする観点から、トナーの形状係数 $SF1$ は $100 \sim 140$ の範囲のものをを用いることが好ましく、 $110 \sim 135$ の範囲のものをを用いることがより好ましい。

【0040】

なお、上記形状係数 $SF1$ は、個々のトナー粒子について下記式で計算される値の平均値を意味し、真球の場合は $SF1$ が 100 となる。

$$SF1 = (ML^2/A) \times (\pi/4) \times 100$$

上式において、 ML はトナーの最大長、 A はトナーの投影面積を表す。

【0041】

本発明に用いられるトナーの製造方法は、上記の形状係数と粒径とを満足する範囲のものであれば、特に製造方法により限定されるものではなく、公知の方法を使用することができる。

トナーの製造としては、例えば、結着樹脂、着色剤、及び離型剤、さらに必要に応じて帯電制御剤等を混練し、粉碎、分級する混練粉碎法、混練粉碎法にて得られた粒子を機械的衝撃力または熱エネルギーにて形状を変化させる方法、結着樹脂を得るための重合性単量体を乳化重合させ、形成された樹脂分散液と、着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等の分散液とを混合し、凝集、加熱融着させ、トナー粒子を得る乳化重合凝集法、結着樹脂を得るための重合性単量体と着色剤、及び離型剤、さらに必要に応じて帯電制御剤等の溶液とを水系溶媒に懸濁

させて重合する懸濁重合法、結着樹脂、着色剤、及び離型剤、さらに必要に応じで帯電制御剤等の溶液を水系溶媒に懸濁させて造粒する溶解懸濁法等が使用できる。また、上記方法で得られたトナー粒子をコアにして、さらに微粒子を付着、加熱融合してコアシェル構造をもたせる製造方法を行ってもよい。

【0042】

本発明に使用されるトナーにおいて、例えば混練粉碎法によって上記内部添加剤をトナー粒子内部に添加する場合は混練処理で行われる。この時の混練は、各種の加熱混練機を用いて行うことができる。該加熱混練機としては、三本ロール型、一軸スクリュウ型、二軸スクリュウ型、バンバリーミキサー型等が知られている。

【0043】

前記のように、本発明に使用されるトナーの製造法は任意であるが、その製造工程で、前記形状係数を制御するためには、例えば前記混練粉碎法では、衝突板式、ジェット式といった粉碎方式の選択が挙げられる。衝突板式のように、何らかの対象物にトナーを衝突させるものは表面粉碎型といわれるが、装置としては、マイクロナイザー、ウルマックス、Jet-o-mizer等がある。また、トナー同士を衝突させるものは体積粉碎型といわれるが、装置としては、KTM（クリプトン）、ターボミル等がある。

【0044】

更に、上記体積粉碎型に衝突板を設けて両者の特性を併せ持つ体積／表面粉碎型としてはI式Jet-Millなどがある。一般に、体積粉碎型では粉碎物は不定形になりやすく、それに比べて表面粉碎型では丸くなりやすい。また、分級回数によっても形状が変化し、回数が多い程丸くなりやすい。更には、その後工程としてハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所製）、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）等を加えることで形状を変化させることができ、熱風による球形化も挙げることができる。

【0045】

使用される結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類；エ

チレン、プロピレン、ブチレン、イソプレン等のモノオレフィン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；等の単独重合体および共重合体を例示することができ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等を挙げることができる。さらに、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィンワックス等を挙げることができる。

【0046】

上記結着樹脂の中では、定着性の観点からスチレン-アクリル酸アルキル共重合体、ポリエステルなどを用いることが好ましい。

【0047】

また、トナーの着色剤としては、マグネタイト、フェライト等の磁性粉、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベنگル、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー17、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等を代表的なものとして例示することができる。

【0048】

本発明に用いられるトナーには、離型剤が含まれることが好ましい。

離型剤としては、従来公知の離型剤を用いることができ、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、フィッシャートロプシュワックス、モンタンワックス、カルナバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス等を代表的なものとして例示することができる。

【0049】

本発明に用いるトナーに含まれる離型剤としては、結着樹脂を可塑化させない点から、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、カルナバワックスなどを用いることが好ましい。

離型剤の含有量は、結着樹脂 100 質量部に対し、3～30 質量部の範囲であることが好ましい。

【0050】

また、本発明に使用されるトナーには、必要に応じて帯電制御剤が添加されてもよい。帯電制御剤としては、公知のものを使用することができるが、アゾ系金属錯化合物、サリチル酸の金属錯化合物、極性基を含有するレジンタイプの帯電制御剤を用いることができる。湿式製法でトナーを製造する場合、イオン強度の制御と廃水汚染の低減との点で、水に溶解しにくい素材を使用するのが好ましい。本発明におけるトナーは、磁性材料を内包する磁性トナーおよび磁性材料を含有しない非磁性トナーのいずれであってもよい。

【0051】

更に、トナーの長期保存性、流動性、現像性、転写性をより向上させるために、本発明に使用されるトナーには、トナー粒子の表面に、無機粉、樹脂粉を添加してもよい。該無機粉としては、例えば、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、炭酸カルシウムなどを挙げることができる。上記樹脂粉としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ナイロン、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フッ素系樹脂等の球状粒子、さらに、塩化ビニリデン樹脂、脂肪酸金属塩等の不定形粉末が挙げられる。

【0052】

上記無機粉、樹脂粉の中では、本発明のトナーをリサイクルする画像形成方法には、粉体流動性の観点から、シリカ、チタニアなどが好ましく用いられる。

【0053】

上記無機粉、樹脂粉をトナー表面に添加する場合、それぞれの添加量は0.1～4質量%の範囲、より好ましくは0.2～3質量%の範囲の配合量になるように添加される。混合は、例えばV型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、レディゲミキサー等の公知の混合機によって行うことができる。

また、外添混合後に篩分プロセスを通してても一向にかまわない。

【0054】

一方、前記キャリアとしては、芯材表面に樹脂被覆層を有する樹脂コートキャリアが好ましく用いられる。好ましくは該樹脂被覆層中に導電材料が分散含有されているのがよい。球形トナーを用いた場合、必然的に現像器内の搬送規制部位でパッキング性が上がり、それに伴いトナー表面だけでなくキャリアにも強い力が加わることになる。そこで、キャリアの樹脂被覆層中に導電材料を分散含有することにより、樹脂被覆層の剥がれが発生しても、キャリアの体積固有抵抗を大きく変化させることなく、結果として長期にわたる高画質の維持を可能とすることができるからである。

【0055】

前記樹脂被覆層に用いられるマトリックス樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコーン樹脂またはその変性品、フッ素樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0056】

また、前記導電材料としては、金、銀、銅といった金属、また酸化チタン、酸

化亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム、酸化スズ、カーボンブラック等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

上記導電材料の含有量は、被覆樹脂 100 質量部に対し 1～50 質量部の範囲であることが好ましく、3～20 質量部の範囲であることがより好ましい。

【0057】

キャリアの芯材としては、鉄、ニッケル、コバルト等の磁性金属、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物、ガラスビーズ等が挙げられるが、磁気ブラシ法を用い体積固有抵抗を調整するためには磁性材料であることが好ましい。

上記芯材の体積平均粒子径は、一般的には 10～500 μm の範囲であり、好ましくは 30～100 μm の範囲である。

【0058】

前記芯材の表面に樹脂被覆層を形成する方法としては、芯材をマトリックス樹脂及び溶剤、必要に応じて導電材料を含む被覆層形成用溶液中に浸漬する浸漬法、被覆樹脂層形成用溶液をキャリアの芯材の表面に噴霧するスプレー法、キャリアの芯材を流動エアにより浮遊させた状態で被覆層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニードコーター中でキャリアの芯材と被覆樹脂層形成溶液とを混合し、溶剤を除去するニードコーター法等が挙げられる。

【0059】

被覆樹脂層形成用溶液中に使用する溶剤は、前記各樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類などが使用できる。

【0060】

また、樹脂被覆層の平均膜厚は、通常 0.1～10 μm の範囲であるが、本発明においては、経時にわたり安定したキャリアの体積固有抵抗を発現させるため 0.5～3 μm の範囲であることが好ましい。

【0061】

上記のようにして作製されるキャリアの体積固有抵抗は、高画質を達成するた

めに、通常の現像コントラスト電位の上下限に相当する $10^3 \sim 10^4$ V/cm の範囲において、 $10^6 \sim 10^{14}$ Ω cm の範囲であることが好ましい。キャリアの体積固有抵抗が 10^6 Ω cm 未満であると細線の再現性が悪く、また電荷の注入による背景部へのトナーかぶりが発生しやすくなる。また、キャリアの体積固有抵抗が 10^{14} Ω cm より大きいと黒ベタ、ハーフトーンの再現が悪くなる。また、感光体へ移行するキャリアの量が増え、感光体を傷つけやすい。

【0062】

次に、本発明に用いられる感光体（静電潜像担持体）について説明する。

本発明に用いられる感光体は、少なくとも静電潜像が形成される機能を有する。該感光体は、導電性支持体表面に電荷発生物質の蒸着膜等を形成した単層型電子写真感光体であってもよいが、本発明では、導電性支持体表面に電荷発生層及び電荷輸送層等を形成した、機能分離型の積層型電子写真感光体を好適に用いることができる。更に、上記感光体の表面層が、電荷輸送性を有し、シロキサン結合を有する架橋樹脂を含む感光体が、摩耗し難く長寿命を達成できるためより好適である。

なお、この場合、表面保護層が表面層となる場合、電荷輸送層または電荷発生層が表面層となる場合、及び単層型感光層が表面層となる場合がある。

【0063】

前記電荷輸送性を有し、シロキサン結合を有する架橋樹脂は、透明性、耐絶縁破壊性、光安定性等の点で特に好ましいものである。

シロキサン結合を有する架橋樹脂は、シロキサン、ジメチルシロキサン、メチルフェニルシロキサン、その他必要な成分等を3次元的に架橋した樹脂であるが、本発明においては、光機能性化合物から誘導される有機基F、可とう性有機サブユニットD、及び加水分解性基を有する置換けい素基Aを含む化合物を含有するシロキサン結合を有する架橋樹脂が、前記の特徴に加え、耐摩耗性、電荷輸送性等の点で特に優れており、好ましいものである。

【0064】

なお、上記Aは $-Si(R_1)_{(3-a)}Q_a$ で示され、 R_1 は水素、アルキル基、置換あるいは未置換のアリール基を表し、Qは加水分解性基を表す。aは1～3の

整数を表す。

【0065】

光機能性化合物から誘導される有機基Fは、正孔輸送能を有する基、または電子輸送能を有する基であることが好ましく、特に、電子輸送能を有する基として具体的には、キノン系化合物、フルオレノン系化合物、キサントン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノビニル系化合物、エチレン系化合物などから誘導される有機基が挙げられる。正孔輸送能を有する基として具体的には、トリアリールアミン系化合物、ベンジジン系化合物、アリールアルカン系化合物、アリール置換エチレン系化合物、スチルベン系化合物、アントラセン系化合物、ヒドラゾン系化合物や、およびキノン系化合物、フルオレノン化合物、キサントン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノビニル系化合物、エチレン系化合物など光キャリア輸送特性を有する構造が挙げられる。

【0066】

加水分解性基を有する置換けい素基Aは、 $-Si(R_1)_{(3-a)}Q_a$ で表される加水分解性基を有する置換けい素基を表すが、この置換けい素基は、Si基により、互いに架橋反応を起こして、3次元的なSi-O-Si結合、すなわち無機ガラス質ネットワークを形成するためのものである。さらに、可とう性有機サブユニットDとは、光電特性を付与するためのFを、3次元的な無機ガラス質ネットワークに直接結合で結びつけるためのものである。また、堅さの反面、脆さも有する無機ガラス質ネットワークに適度な可とう性を付与し、膜としての強度を向上させるという働きもある。具体的には、nを1から15の整数とした場合の $-C_nH_{2n}-$ 、 $-C_nH_{(2n-2)}-$ 、 $-C_nH_{(2n-4)}-$ で表わされる2価の炭化水素基、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2-C_6H_4-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-(C_6H_4)-(C_6H_4)-$ 、及びこれらの組み合わせや、置換基を導入したものなどが使用される。

【0067】

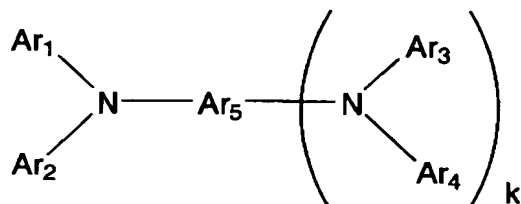
前記F、D、及びAを含む化合物の中で、Fが一般式(II)で表わされる化合物は、特に優れた正孔輸送性と機械的特性を示す。一般式(II)における $Ar_1 \sim Ar_4$ はそれぞれ独立に置換または未置換のアリール基を表し、具体的には、

下記構造群 1 に挙げられるものが好ましい。

【0068】

【化 1】

一般式 (II)



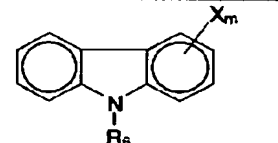
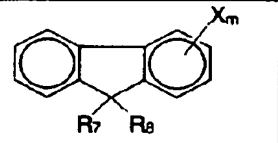
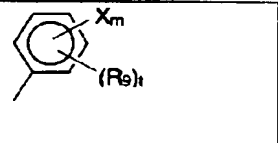
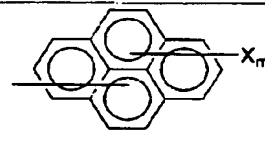
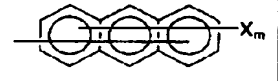

【0069】

一般式 (II) 中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ は、それぞれ独立に置換又は未置換のアリール基を表し、 Ar_5 は、置換若しくは未置換のアリール基又はアリーレン基を表す。但し、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_5$ のうち 1 ～ 4 個は、F、D、及び A を含む化合物中の $-D$ $-A$ で表される結合基と結合可能な結合手を有する。 k は 0 または 1 を表す。

【0070】

【化 2】

構造群 1

			
		$-\text{Ar}-(\text{Z}')_s-\text{Ar}-\text{X}_m$	

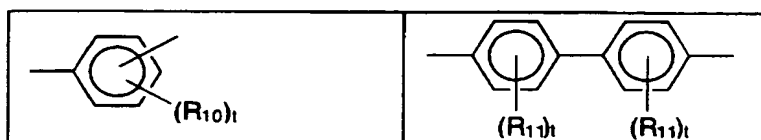
【0071】

上記中、 Ar は下記構造群 2 に挙げられるものが好ましい。

【0072】

【化 3】

構造群 2



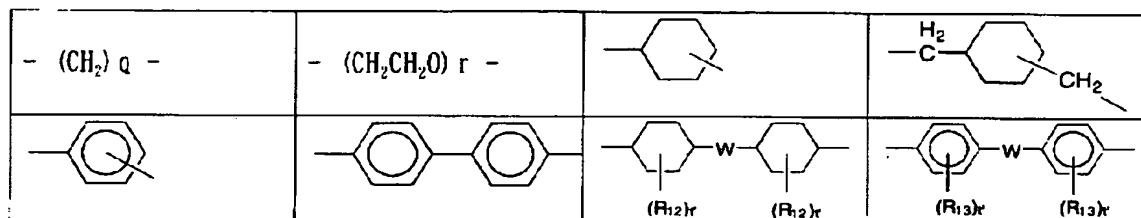
【0073】

また、前記 Z' は下記構造群 3 に挙げられるものが好ましい。

【0074】

【化 4】

構造群 3



【0075】

ここで、 R_6 は、水素、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルキル基もしくは炭素数 1～4 のアルコキシ基で置換されたフェニル基、または未置換のフェニル基、炭素数 7～10 のアラルキル基を表す。 $R_7 \sim R_{13}$ は、水素、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、もしくは炭素数 1～4 のアルコキシ基で置換されたフェニル基、または未置換のフェニル基、炭素数 7～10 のアラルキル基、ハロゲンを表す。 m 及び s はそれぞれ独立に 0 または 1 を表し、 q 及び r はそれぞれ独立に 1～10 の整数、 t 、 t' はそれぞれ独立に 1～3 の整数を表す。ここで、 X は前記 $-D-A$ と同様である。

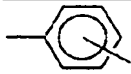
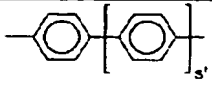

【0076】

また、前記 W は下記に構造群 4 に挙げられるものが好ましい。

【0077】

【化5】

構造群 4

$-\text{CH}_2-$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	$-\text{O}-$	$-\text{S}-$	$-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$
$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$				

【0078】

ここで、 s' は0～3の整数を表す。

【0079】

一般式 (II) における Ar_5 の具体的構造としては、 $k=0$ の時は、上記 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ の $m=1$ の構造が、 $k=1$ の時の時は、上記 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ の $m=0$ の構造が挙げられる。

【0080】

前記 F、D、及び A を含む光機能性有機けい素化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

表面層形成に際しては、硬化膜の機械的強度をさらに向上させる目的で、前記 F、D、及び A を含む化合物と結合可能な基を有する化合物の少なくとも1種を添加することが好ましい。

【0081】

上記 F、D、及び A を含む化合物と結合可能な基とは、該 F、D、及び A を含む化合物を加水分解した際に生じるシラノール基と結合可能な基を意味し、具体的には、 $-\text{Si}(\text{R}_1)(3-a)\text{Q}_a$ で示される基、エポキシ基、イソシアネート基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲンなどを意味する。これらのうち、 $-\text{Si}(\text{R}_1)(3-a)\text{Q}_a$ で示される加水分解性基、エポキシ基、イソシアネート基を有する化合物が、より強い機械的強度を有するため好ましい。

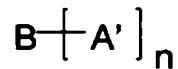
【0082】

さらに、F、D、及び A を含む化合物と結合可能な基を有する化合物としては、これらの基を分子内に2つ以上持つものが、硬化膜の架橋構造を3次的にし、膜により強い機械的強度を与えるため好ましい。これらのうち、最も好ましい化合物例として一般式 (III) で示される化合物が挙げられる。

【0083】

【化6】

一般式 (III)



【0084】

一般式 (III) 中、A' は $-\text{Si}(\text{R}_1)_{(3-a)}\text{Q}_a$ で表される加水分解性基を有する置換けい素基、B は枝分かれを含んでも良い n 価の炭化水素基、 n 価のフェニル基、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\text{Si}-$ から選ばれる基の少なくとも 1 つ、あるいはこれらの組み合わせから構成される。a は 1 ~ 3 の整数、 n は 2 以上の整数を表す。

【0085】

一般式 (III) で示される化合物は、 $-\text{Si}(\text{R}_1)_{(3-a)}\text{Q}_a$ で表される加水分解性基を有する置換けい素基 A' を 2 個以上有している化合物である。A' に含まれる Si 基の部分が、前記 F、D、及び A を含む化合物あるいは化合物 (III) 自身と反応し、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合となって 3 次元的な架橋硬化膜を形成していく。F、D、及び A を含む化合物も同様の Si 基を有しているので、それのみで硬化膜を形成することも可能であるが、化合物 (III) は 2 個以上の A' を有しているので硬化膜の架橋構造が 3 次元的になり、より強い機械的強度を有するようになると考えられる。また、F、D、及び A を含む化合物における D 部分と同様、架橋硬化膜に適度な可とう性を与える役割もある。

化合物 (III) としては、下記構造群 5 に示されるものがより好ましい。

【0086】

【化7】

構造群 5

$\text{T}_1 \left[\text{A}' \right]_j$	$\text{HN} \left[\text{T}_1 \text{A}' \right]_2$	$\text{T}_2 \left[\text{N} \text{---} \text{T}_1 \text{A}' \right]_j$
$\text{C}_6\text{H}_5 \left[\text{T}_1 \left[\text{A}' \right]_j \right]_i$	$\text{T}_2 \left[\text{C}_6\text{H}_5 \left[\text{T}_1 \left[\text{A}' \right]_j \right]_i \right]_b$	

【0087】

上記式中、 T_1 、 T_2 はそれぞれ独立に枝分かれしていてもよい2価あるいは3価の炭化水素基、 A' は前記した置換基を表わす。 h 、 i 、 j は1～3の整数であり、かつ、分子内の A' の数が2以上となるように選ばれる。

【0088】

これらの式で表わされる一般式(III)の化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるわけではない。

【0089】

【化8】

III-1		III-2	
III-3		III-4	
III-5		III-6	
III-7		III-8	
III-9		III-10	
III-11		III-12	
III-13		III-14	
III-15	$(MeO)_3SiC_3H_6-O-CH_2CH[O-C_3H_6Si(OMe)_2]-CH_2[O-C_3H_6Si(OMe)_2]$		

【0090】

前記F、D及びAからなる光機能性有機けい素化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。また、膜の成膜性、可とう性を調整するなどの目的から、他のカップリング剤、フッ素化合物などを混合して用いてもよい。このような化合物として、各種シランカップリング剤、および市販のシリコーン系ハードコート剤を用いることができる。

また、表面保護層として架橋膜を形成する場合は、有機金属化合物、あるいは硬化型マトリックスを添加することが好ましい。

【0091】

これらのコーティング液の調製は、無溶媒で行うか、必要に応じてメタノール

、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類等が使用できるが、好ましくは沸点が100℃以下のものであり、任意に混合しての使用もできる。溶剂量は任意に設定できるが、少なすぎると前記F、D、及びAを含む化合物が析出しやすくなるため、前記F、D、及びAを含む化合物1質量部に対し0.5～30質量部、好ましくは1～20質量部で使用される。

【0092】

コーティング液調製においては、前記F、D、及びAを含む化合物と、必要に応じてその他の化合物と、を固体触媒に接触させて反応させるが、反応温度および時間は原料の種類によっても異なり、通常は0～100℃で行われ、0～70℃で行うことがより好ましく、10～35℃の温度で行うことが特に好ましい。反応時間に特に制限はないが、反応時間が長くなるとゲル化を生じ易くなるため、10分から100時間の範囲で行うことが好ましい。

【0093】

前記F、D、及びAからなる化合物と結合可能な基を有するポリマーを添加する場合、固体触媒と上記ポリマーとが同時に存在すると著しくゲル化を促進し、コーティングが困難となる場合があるため、固体触媒を除去した後に添加することが好ましい。このような固体触媒は、触媒成分が前記F、D、及びAを含む化合物溶液、その他の化合物、溶媒等のいずれにも不溶であるものであれば、特に限定されない。

【0094】

加水分解縮合させる際の水の添加量は、特に限定されないが、生成物の保存安定性やさらに重合に供する際のゲル化抑制に影響するため、好ましくは、前記F、D、及びAを含む化合物の加水分解性基をすべて加水分解するに必要な理論量に対して30～500%、さらに50～300%の範囲の割合で使用する事が好ましい。水の量が500%よりも多い場合、生成物の保存安定性が悪くなったり、析出しやすくなる。一方、水の量が30%より少ない場合、未反応物が増大してコーティング液塗布時、硬化時に相分離を起こしたり、塗膜の強度低下を起

こしやすい。

【0095】

さらに硬化触媒として、塩酸、酢酸、リン酸、硫酸などのプロトン酸等を加え硬化させる。硬化温度は、任意に設定できるが、所望の強度を得るためには60℃以上、より好ましくは80℃以上に設定される。硬化時間は、必要に応じて任意に設定できるが、10分～5時間が好ましい。また、硬化反応を行ったのち、高湿度状態に保ち、特性の安定化を図ることも有効である。さらに、用途によっては、ヘキサメチルジシラザンや、トリメチルクロロシランなどを用いて表面処理を行い、疎水化することもできる。

【0096】

塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアークナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。

【0097】

本発明に用いられる感光体においては、所望により基材（導電性支持体）と感光層の間に下引き層を形成することもできる。下引き層を形成するために用いられる材料としては、従来より下引き層に用いられている公知の結着樹脂を用いることができるが、前記の表面層を構成する材料によっても形成することができる。この場合、所望により、ジルコニウム系化合物、電子輸送性顔料等の他の材料を添加してもよい。

【0098】

本発明に用いられる感光体において、前記表面保護層を設けた場合、その下層に形成される感光層は、従来から公知のあらゆる感光体の感光層を採用することができ、電荷発生層と電荷輸送層とを積層した積層型の感光体でもよいし、電荷発生材料を含有する単層型感光体でもよいが、感度、耐久性等の観点から、積層型の感光体が好ましい。

【0099】

積層型の感光層における電荷発生層は、少なくとも電荷発生材料及び結着樹脂

から形成される。

電荷発生材料は、ビスアゾ、トリシアゾなどのアゾ顔料、ジブromoアントアントロンなどの縮環芳香族顔料、ペリレン顔料、ピロロピロール顔料、フラトシアニン顔料等既知のもの全て使用することができるが、特に金属及び無金属フタロシアニン顔料が好ましい。その中でも、特定の結晶を有するヒドロキシガリウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、ジクロロスズフタロシアニン、チタニルフタロシアニンが特に好ましい。また、結着樹脂は、広範な絶縁性樹脂の中から選択することができる。

電荷発生材料と結着樹脂との配合比は（質量比）、10：1～1：10の範囲が好ましい。

【0100】

これらを分散させる方法としては、ボールミル分散法、アトライター分散法、サンドミル分散法等の通常の方法を用いることができるが、この際、分散によって、電荷発生材料の結晶型が変化しないことが必要とされる。

上記分散には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、クロルベンゼン、トルエン等の通常の有機溶剤を、単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0101】

電荷発生層の厚みは、一般的には0.1～5 μ m、好ましくは0.2～2.0 μ mである。また、電荷発生層を設けるときに用いる塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。

【0102】

本発明に用いられる感光体における電荷輸送層としては、公知の技術によって形成されたものを使用できる。それらの電荷輸送層は、電荷輸送材料と結着樹脂

とを含有して形成されるか、あるいは高分子電荷輸送材を含有して形成される。

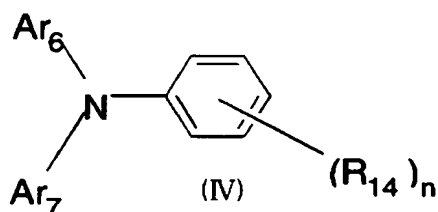
電荷輸送材料としては、p-ベンゾキノン、クロラニル、ブロマニル、アントラキノン等のキノン系化合物、テトラシアノキノジメタン系化合物、2, 4, 7-トリニトロフルオレノン等のフルオレノン化合物、キサントン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノビニル系化合物、エチレン系化合物等の電子輸送性化合物；トリアリールアミン系化合物、ベンジジン系化合物、アリールアルカン系化合物、アリール置換エチレン系化合物、スチルベン系化合物、アントラセン系化合物、ヒドラゾン系化合物などの正孔輸送性化合物；が挙げられる。これらの電荷輸送材料は、単独または2種以上混合して用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0103】

電荷輸送材料としては、一般式 (I V) で表わされるトリフェニルアミン系化合物、及び一般式 (V) で表わされるベンジジン系化合物が、高い電荷（正孔）輸送能と優れた安定性を有しているため、特に好ましく用いられる。

【0104】

【化9】

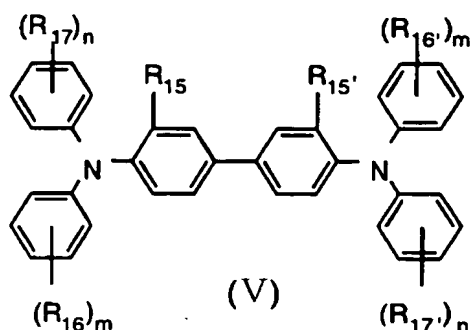


【0105】

上記式中、 R_{14} は、水素原子またはメチル基を表す。また、 n は1または2である。 Ar_6 及び Ar_7 はそれぞれ独立に置換または未置換のアリール基を表し、置換基としてはハロゲン原子、炭素数が1～5の範囲のアルキル基、炭素数が1～5の範囲のアルコキシ基、または炭素数が1～3の範囲のアルキル基で置換された置換アミノ基を表す。

【0106】

【化10】



【0107】

上記式中 R_{15} 、 R_{15}' はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、を表す。 R_{16} 、 R_{16}' 、 R_{17} 、 R_{17}' はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、炭素数 1～2 のアルキル基で置換されたアミノ基を表す。 m 及び n はそれぞれ独立に 0～2 の整数である。

これらは、単独または 2 種以上混合して用いることができる。また、高分子電荷輸送材を用いることもできる。

【0108】

電荷輸送層に用いる結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、塩化ビニリデンーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、シリコーンーアルキッド樹脂、フェノールーホルムアルデヒド樹脂、スチレンーアルキッド樹脂等を挙げることができる。

【0109】

前記結着樹脂は単独あるいは 2 種以上混合して用いることができる。電荷輸送材料と結着樹脂との配合比（質量比）は 10：1～1：5 の範囲が好ましい。電荷輸送層の厚みは 5～50 μm の範囲が好ましく、10～30 μm の範囲がより好ましい。塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティ

ング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。

【0110】

さらに溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素類；アセトン、2-ブタノン等のケトン類；塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類；テトラヒドロフラン、エチルエーテル等の環状もしくは直鎖状のエーテル類；等の通常の有機溶剤を単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0111】

前記導電性支持体としては、一般にアルミニウムがドラム状、シート状、プレート状等、適宜の形状のものとして使用されるが、これらに限定されるものではない。感光体ドラムがレーザープリンターに使用される場合には、レーザー光を照射する際に生じる干渉縞を防止するために、支持体表面は、中心線平均粗さ R_{a75} 値で $0.04\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ の範囲となるように粗面化することが好ましい。粗面化の方法としては、研磨剤を水に懸濁させて支持体に吹き付けることによって行う湿式ホーニング、あるいは、回転する砥石に支持体を圧接し、連続的に研削加工を行うセンタレス研削が好ましい。 R_{a75} 値が $0.04\mu\text{m}$ より小さいと、鏡面に近くなるので干渉防止効果が得られなくなり、 R_{a75} 値が $0.5\mu\text{m}$ より大きいと、下引き層として被膜を形成しても画質が粗くなって不適である。非干渉光を光源に用いる場合には、干渉縞防止の粗面化は特に必要なく、基材の表面の凹凸による欠陥の発生が防げるため、より長寿命化に適する。

【0112】

なお、本発明に用いられる感光体において、表面保護層を設けない場合には、導電性支持体表面に形成された感光層の最表面層が、本発明に用いられる感光体の表面層となる。そして感光層としては、積層型および単層型の2通りがある。

【0113】

積層型の感光層の場合、電荷輸送層が表面であれば電荷輸送層が、電荷発生層が表面であれば電荷発生層が表面層となる。この場合、最表面層に、前記電荷輸

送層あるいは電荷発生層の構成に代えて、前記、表面層として説明した層の構成が採用され、他の層は、前記説明した構成がそのまま採用される。

【0 1 1 4】

一方、単層型感光層の場合には、当該感光層自体が前記表面層の構成を為す層となる。但し、当該単層型感光層中には、電荷発生材料を添加することが必要となる。電荷発生材料としては、前記説明した電荷発生層の場合と同様の材料を用いることができる。

【0 1 1 5】

次に、本発明の画像形成方法の各工程について説明する。

本発明における帯電工程とは、静電潜像担持体の表面を、帯電手段により一様に帯電する工程である。前記帯電手段としては、コロトロン、スコロトロンなどの非接触方式の帯電器、及び、静電潜像担持体表面に接触させた導電性部材に電圧を印加することにより、静電潜像担持体表面を帯電させる接触方式の帯電器が挙げられ、いかなる方式の帯電器でもよい。しかし、オゾンの発生量が少なく、環境に優しく、かつ耐刷性に優れるという効果を発揮するという観点から、接触帯電方式の帯電器を用いることが好ましい。前記接触帯電方式の帯電器においては、導電性部材の形状はブラシ状、ブレード状、ピン電極状、ローラー状等の何れでもよいが、ローラー状部材が好ましい。本発明の画像形成方法は、帯電工程においてなんら特別の制限を受けるものではない。

【0 1 1 6】

前記静電潜像形成工程とは、レーザー光学系やLEDアレイなど露光手段で、表面が一様に帯電された静電潜像担持体に露光し、静電潜像を形成する工程である。本発明の画像形成方法は、露光方式においてなんら特別の制限を受けるものではない。

【0 1 1 7】

前記現像工程とは、静電潜像担持体表面に、少なくともトナーを含む現像剤層を表面に形成させた現像剤担持体を接触若しくは近接させて、前記静電潜像担持体表面の静電潜像にトナーの粒子を付着させ、静電潜像担持体表面にトナー画像を形成する工程である。現像方式は、既知の方式を用いて行うことができるが、

本発明に用いられる二成分現像剤による現像方式としては、カスケード方式、磁気ブラシ方式などがある。本発明の画像形成方法は、現像方式に関し、特に制限を受けるものではない。

【0118】

前記転写工程とは、静電潜像担持体表面に形成されたトナー画像を、被転写体に転写して転写画像を形成する工程である。フルカラー画像形成の場合は、中間転写体としての中間転写ドラムまたはベルトに各色トナーを1次転写したのち、紙等の被記録体に2次転写するのが好ましい。また、用紙汎用性、高画質の観点から、各色のカラートナー画像を中間転写体上に一旦転写した後、該各色のカラートナー画像を一度に被記録体に転写することが好ましい。

【0119】

感光体からのトナー画像を紙あるいは中間転写体に転写する転写装置としては、コロトロンが利用できる。コロトロンは用紙を均一に帯電する手段としては有効であるが、被記録体である用紙に所定の電荷を与えるために、数kVという高圧を印加しなければならず、高圧電源を必要とする。また、コロナ放電によってオゾンが発生するため、ゴム部品や感光体の劣化を引き起こすので、弾性材料からなる導電性の転写ロールを静電潜像担持体に圧接して、用紙にトナー画像を転写する接触転写方式を用いることが好ましい。

本発明の画像形成方法においては、転写装置に関し、特に制限を受けるものではない。

【0120】

前記定着工程とは、被記録体表面に転写されたトナー画像を定着装置にて定着する工程である。定着装置としては、ヒートロールを用いる加熱定着装置が好ましく用いられる。加熱定着装置としては、例えば、円筒状芯金の内部に加熱用のヒータランプを備え、その外周面に耐熱性樹脂被膜層あるいは耐熱性ゴム被膜層により、いわゆる離型層を形成した定着ローラと、この定着ローラに対し圧接して配置され、円筒状芯金の外周面あるいはベルト状基材表面に耐熱弾性体層を形成した加圧ローラあるいは加圧ベルトと、で構成される。未定着トナー画像の定着プロセスは、定着ローラと加圧ローラあるいは加圧ベルト（これらを「定着部

材」と称する)との間に未定着トナー画像が形成された被記録体を挿通させて、トナー中の結着樹脂、添加剤等の熱熔融による定着を行う。

【0121】

前記定着ローラとしては、その表面がフッ素樹脂を含んでなり、且つ、前記定着工程が、オイルレス定着であることが好ましい。

すなわち、本発明においては前述のような効果に加えて、近年多くの画像形成装置の定着方法として採用されているオイルレス定着、すなわち、定着ローラ等の定着部材表面にシリコンオイル等の離型性液体を実質的に供給せずに定着する方法においても、優れた離型性能を有する画像形成方法を提供することができる。

【0122】

前記本発明に用いられるトナーは十分な定着ラチチュードを示すので、定着ローラ等の定着部材表面に塗布されるシリコンオイル等の離型性液体は実質的になくて良い。ただし、高速印刷に対応する場合などにおいては、離型性を確実に確保するために、極わずかな離型性液体の供給も可能である。この場合の供給量は、たとえば、A4サイズ(210mm×297mm)の被記録体1枚当たり1 μ l以下で十分である。

本発明の画像形成方法においては、定着方式については特に制限を受けるものではない。

【0123】

前記クリーニング工程とは、上記転写工程を経た後の静電潜像担持体表面に、転写残として残った残留トナーを除去する工程である。本工程では、ブレード、ブラシ、ロール等を静電潜像担持体表面に直接接触させ、静電潜像担持体表面に付着しているトナー、紙粉、ゴミなどを除去することができる。

【0124】

最も一般的に採用されている方式として、ポリウレタン等のゴム製のブレードを静電潜像担持体に圧接させるブレードクリーニング方式である。これに対し、内部に磁石を固定配置し、その外周に回転可能な円筒状の非磁性体のスリーブを設け、そのスリーブ表面に磁性キャリアを担持させてトナーを回収する磁気ブラ

シ方式や、半導電性の樹脂繊維や動物の毛をロール状に回転可能にし、トナーと反対極性のバイアスをそのロールに印加してトナーを除去する静電ブラシ方式でもよい。

本発明においては、トナーリサイクルを行うため、ブレードクリーニング方式が好ましく用いられる。

【0125】

本発明の画像形成方法においては、さらに、リサイクル工程が含まれる。該リサイクル工程は、前記クリーニング工程において回収したトナーを現像剤担持体を有する現像器等に移す工程である。

このリサイクル工程を含む態様の本発明の画像形成方法は、トナーリサイクルシステムタイプのコピー機、プリンタ、ファクシミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができる。

【0126】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、トナー、キャリアの説明において、特に断りのない限り、「部」は全て「質量部」を意味する。

【0127】

まず、実施例、比較例において使用したトナー、キャリア、及び現像剤について説明する。

<各測定方法>

下記トナー、キャリア、及び現像剤の製造において、各測定は以下の方法で行った。

【0128】

(キャリアの体積固有抵抗値測定)

図1に示されるように、測定試料3を下部電極4と上部電極2とで挟持し、上方より加圧しながらダイヤルゲージで厚みLを測定し、測定試料3の電気抵抗を高電圧抵抗計6で計測した。

【0129】

具体的には、キャリアの場合、試料を直径 1 0 0 mm の下部電極 4 に充填し、上部電極 2 をセットし、その上から 3 . 4 3 k g の荷重を加え、ダイヤルゲージで厚み L を測定した。次に電圧を印加し、電流値を読み取ることにより、体積固有抵抗値を求めた。

【 0 1 3 0 】

なお、体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$) の計算式は、下式に示す通りである。

$$R = \alpha \times E / (I - I_0) / L$$

上記式中、R は体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)、E は印加電圧 (V)、I は電流値 (A)、 I_0 は印加電圧 0 V における電流値 (A)、L は試料層の厚み (mm) をそれぞれ表す。また、 α の係数は、電極板の面積 (cm^2) を表す。

【 0 1 3 1 】

(トナーの形状係数 S F 1)

本発明において、トナーの形状指数 S F 1 とは、前記のように個々のトナー粒子について下記式で計算される値の平均値を意味する。

$$S F 1 = (M L^2 / A) \times (\pi / 4) \times 1 0 0$$

上式において、M L はトナーの最大長、A はトナーの投影面積を表す。下記式で計算された値を意味し、真球の場合 S F 1 = 1 0 0 となる。

【 0 1 3 2 】

上記形状指数を求めるための具体的な手法としては、トナー画像を光学顕微鏡から画像解析装置 (L U Z E X III : (株) ニレコ製) に取り込み、円相当径を測定して、最大長および面積から、個々の粒子について上記式の S F 1 の値を求めることにより行った。

【 0 1 3 3 】

(トナー帯電量測定)

後述する実機評価試験におけるトナー帯電量は、現像器中のマグスリーブ上の現像剤を約 0 . 4 g 採取し、上記と同様、2 5 ℃、5 5 % R H の条件下で東芝社製 T B 2 0 0 にて測定した。なお、測定した各現像剤のトナー濃度は、いずれも約 5 質量%であった。

【 0 1 3 4 】

<感光体 A の製造>

J I S A 3 0 0 3 合金よりなる直径 8 4 m m の引き抜き管を用意し、センター研磨装置により研磨し、表面粗さが十点平均粗さ R_z で $0.6 \mu m$ のシリンダーとした。洗浄工程として、このシリンダーを脱脂処理した後、2 質量%水酸化ナトリウム溶液で 1 分間エッチング処理し、中和処理、更に純水洗浄を順に行った。

【0135】

次に、陽極酸化処理工程として、10 質量%硫酸溶液によりシリンダー表面に陽極酸化膜（電流密度： $1.0 A/dm^2$ ）を形成した。水洗後、 $80^\circ C$ の 1 質量%酢酸ニッケル溶液中に 20 分間浸漬して封孔処理を行った。更に、純水洗浄、乾燥処理を行った。このようにして、アルミニウムシリンダー表面に、膜厚 $7 \mu m$ の陽極酸化膜を形成したアルミニウム基材（導電性支持体）を得た。

【0136】

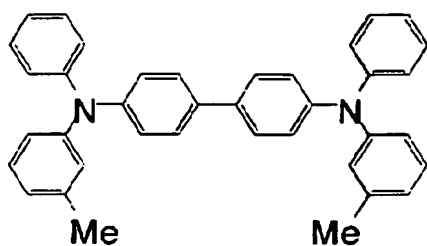
X 線回折スペクトルにおけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が、 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 、 28.3° に強い回折ピークを持つクロロガリウムフタロシアニンの 1 部を、ポリビニルブチラル（エスレック BM-S：積水化学社製）1 部、および酢酸 n-ブチル 100 部と混合し、ガラスビーズとともにペイントシェーカーで 1 時間処理して分散して塗布液を作製した。得られた塗布液を、前記アルミニウム基材の陽極酸化膜表面に浸漬コーティング法で塗布し、 $100^\circ C$ で 10 分間加熱乾燥して、膜厚約 $0.15 \mu m$ の電荷発生層を形成した。

【0137】

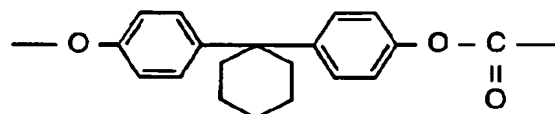
下記式（1）で示されるベンジジン化合物（式中 Me はメチル基を表す）2 部、及び下記式（2）を基本単位とする高分子化合物（粘度平均分子量：39,000）3 部を、クロロベンゼン 20 部に溶解させた塗布液を、前記電荷発生層表面に浸漬コーティング法で塗布し、 $110^\circ C$ 、40 分の加熱を行なって、膜厚 $20 \mu m$ の電荷輸送層を形成した。

【0138】

【化 1 1】



(1)



(2)

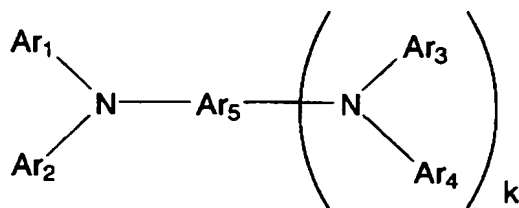
【0 1 3 9】

下記一般式 (II) に示す化合物の中で、各置換基が表 1 に示される構造（表中、iPr はイソプロピル基を表す）である化合物 (3) 2 部、メチルトリメトキシシラン 2 部、テトラメトキシシラン 0.5 部、コロイダルシリカ 0.3 部を、イソプロピルアルコール 5 部、テトラヒドロフラン 3 部、蒸留水 0.3 部に溶解させ、イオン交換樹脂（アンバーリスト 15 E）0.5 部を加え、室温で攪拌することにより 24 時間加水分解を行った。

【0 1 4 0】

【化 1 2】

一般式 (II)



【0 1 4 1】

【表 1】

化合物	k	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄	Ar ₅	X
(3)	0			—	—		$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$

【0 1 4 2】

加水分解したものからイオン交換樹脂を濾過分離した液体 2 部に対し、アルミニウムトリスアセチルアセトナートを 0.04 部、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン (BHT) 0.1 部を加え、表面保護層塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷輸送層の上にリング型浸漬塗布法により塗布した。室温で 30 分風乾した後、170℃で 1 時間加熱処理して硬化し、膜厚約 3 μ m の表面保護層を形成することにより、感光体 A を作製した。

【0143】

<トナーの作製>

(トナー粒子 1 の作製)

- ・スチレン-*n*-ブチルアクリレート共重合樹脂 (T_g : 58℃、 M_n : 4,000、 M_w : 25,000) 100 部
- ・カーボンブラック (モーガル L: キャボット製) 3 部

【0144】

上記各成分の混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分散して、体積平均粒径 D_{50} が 7.8 μ m、形状係数 S_F 1 が 148.8 のトナー粒子 1 (黒) を得た。

【0145】

(トナー粒子 2 の作製)

- ・線状ポリエステル (テレフタル酸/ビスフェノール A・エチレンオキシド付加物/シクロヘキサンジメタノールから選られた線状ポリエステル、 T_g : 62℃、 M_n : 4,000、 M_w : 35,000、酸価: 12、水酸価: 25) 86 部
- ・カーボンブラック (R330: キャボット社製) 8 部
- ・ポリエチレンワックス (融点: 135℃) 6 部

【0146】

上記各成分の混合物をエクストルーダーで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、その中間サイズの粒子を得る過程を 3 回繰り返し、体積平均粒径 D_{50} が 8 μ m、形状係数 S_F 1 が 128.5 のトナー粒子 2 (黒) を得た。

【0147】

(トナー粒子3の作製)

- ・線状ポリエステル (テレフタル酸／ビスフェノールA・エチレンオキシド付加物／シクロヘキサンジメタノールから選られた線状ポリエステル、 T_g : 62℃、 M_n : 4,000、 M_w : 35,000、酸価 : 12、水酸価 : 25) 89部
- ・カーボンブラック (R330 : キャボット社製) 6部
- ・ポリエチレンワックス (融点 : 135℃) 5部

【0148】

上記各成分の混合物をエクストルーダーで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、その中間サイズの粒子を得る過程を3回繰り返し、体積平均粒径 D_{50} が $10.5\mu m$ 、形状係数 $SF1$ が135.6のトナー粒子3 (黒) を得た。

【0149】

(トナー粒子4の作製)

トナー粒子2の作製において、分級後に更に熱風処理を施した以外はトナー粒子2の作製と同様にして、体積平均粒径 D_{50} が $8.6\mu m$ 、形状係数 $SF1$ が115.0の球形に近いトナー粒子4 (黒) を得た。

【0150】

(トナー粒子5の作製)

- ・線状ポリエステル (テレフタル酸／ビスフェノールA・エチレンオキシド付加物／シクロヘキサンジメタノールから選られた線状ポリエステル、 T_g : 62℃、 M_n : 4,000、 M_w : 35,000、酸価 : 12、水酸価 : 25) 90部
- ・Cyan顔料 (C. I. Pigment Blue 15 : 3) 4部
- ・ポリエチレンワックス (融点 : 135℃) 6部

【0151】

上記各成分の混合物をエクストルーダーで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、その中間サイズの粒子を得る過程を3回繰り返し、体積平均粒径が $9.5\mu m$ 、形状係数 $SF1$ が135.8のトナー粒子5 (シアン) を得た。

【0152】

<キャリアの作製>

- ・フェライト粒子（体積平均粒径： $50\mu\text{m}$ ） 100部
- ・トルエン 14部
- ・スチレン-メタクリレート共重合体（成分比：90/10） 2部
- ・カーボンブラック（R330：キャボット社製） 0.2部

【0153】

まず、フェライト粒子を除く上記各成分を10分間スターラーで攪拌させて、分散した被覆樹脂液を調製し、次に、この被覆樹脂液と前記フェライト粒子とを真空脱気型ニーダーに入れて、 60°C において30分攪拌した後、さらに加温しながら減圧して脱気し、乾燥させることによりキャリアを得た。

このキャリアは、 $1000\text{V}/\text{cm}$ の印加電界時の体積固有抵抗値が $10^{11}\Omega\text{cm}$ であった。

【0154】

<現像剤の作製>

前記トナー粒子1～5のそれぞれ100部に、平均粒子径 15nm のデシルシラン処理の疎水性チタニア0.8部、平均粒子径 30nm の疎水性シリカ（NY50、日本アエロジル社製）1.3部を加え、ヘンシェルミキサーを用い周速 $32\text{m}/\text{秒}$ で10分間ブレンドを行った後、 $45\mu\text{m}$ 網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナー1～5を得た。

【0155】

前記キャリア100部と上記各トナー6部とを、V-ブレンダーを用い 40rpm で20分間攪拌し、 $177\mu\text{m}$ の網目を有するシーブで篩うことにより、5種類の現像剤を得た。

【0156】

<実施例1>

リサイクルトナーがトナー補給部に戻るようにしたFuji Xerox社製DocuCentre Color 500改造機のトナーカートリッジに前記各トナーを、現像器に該トナーを用いた各現像剤を収容して、長期使用テストを実施し、カブリ、画像流れ等を評価した。

【0157】

なお、前記DocuCentre Color 500改造機は、静電潜像担持体と、該静電潜像担持体表面を帯電する帯電手段と、帯電された前記静電潜像担持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、トナー及びキャリアからなる現像剤が内部に収容され、現像剤担持体表面に形成された前記現像剤の層により前記静電潜像を現像し、前記静電潜像担持体表面にトナー画像を形成する現像器と、前記トナー画像を中間転写体に転写する転写手段と、クリーニングブレード方式によるクリーニング手段とを含む画像形成装置である。

【0158】

この際、一定枚数プリント毎に静電潜像担持体表面にトナーバンドを形成し、そのトナーバンドは転写されずに全量がクリーニング装置で回収されるように制御した。このトナーバンド形成頻度を変化させて、トナーカートリッジから供給される補給トナー全量中のリサイクルトナーの割合が、初期からA4サイズの画像を5000枚プリントした時に15質量%となるように調整した。

【0159】

なお、上記補給トナー全量中のリサイクルトナーの割合は、一定枚数プリントごとに、トナー補給部に回収され、最終的に現像剤中に補給されるリサイクルトナー量と、トナーカートリッジから現像剤中に補給される補給トナー量とを、前記評価機を1分間駆動させた状態で各々測定することにより求めた。

【0160】

5000枚以降、上記条件を維持しつつ20000枚までプリントを行い、その時点でのトナー帯電量、画質（紙上カブリ、画像流れ）を評価した。なお、紙上カブリ、画像流れは下記の基準により評価した。

【0161】

ー紙上カブリー

プリント画像の非画像部のカブリを目視で官能評価し、以下のように判断した。

。

- ・○ . . . 全く汚れていない。
- ・△ . . . やや汚れを感じるが、許容レベル。

・×・・・非現像領域（余白部）と非画像部との境界がわかるほど汚れている。

【0162】

－画像流れ－

プリント画像の非画像部のカブリを目視で官能評価し、以下のように判断した。

・○・・・流れが全くない。

・×・・・流れが見られる。

結果を表2に示す。

【0163】

<実施例2>

実施例1において、5000枚プリント後の補給トナー中のリサイクルトナーの割合が、20質量%となるように調製した以外は実施例1と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。

【0164】

<実施例3>

実施例1において、5000枚プリント後の補給トナー中のリサイクルトナーの割合が、25質量%となるように調製した以外は実施例1と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。

【0165】

<比較例1>

実施例1において、5000枚プリント後の補給トナー中のリサイクルトナーの割合が、10質量%となるように調製した以外は実施例1と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。

【0166】

【表 2】

	比較例 1			実施例 1			実施例 2			実施例 3		
	10			15			20			25		
リサイクルトナーの割合 (質量%)												
トナー No.	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	紙上加ブリ	画像流れ	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	紙上加ブリ	画像流れ	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	紙上加ブリ	画像流れ	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	紙上加ブリ	画像流れ
1	-21	×	×	-20	△	○	-23	○	○	-24	○	○
2	-18	×	×	-20	○	○	-21	○	○	-23	○	○
3	-20	×	×	-23	○	○	-24	○	○	-25	○	○
4	-20	×	×	-23	○	○	-22	○	○	-23	○	○
5	-22	×	×	-23	○	○	-25	○	○	-24	○	○

【0167】

表2に示すように、本発明の画像形成方法である、補給トナー全量中のリサイクルトナーの割合を15質量%以上とした場合には、紙上カブリ、プリント画像の画像流れもなく良好だった。一方、補給トナー中のリサイクルトナーの割合が10%の場合は、紙上カブリ、プリント画像の画像流れがあり、不十分な画質であった。

【0168】

<実施例4>

実施例1～3、比較例1において、感光体をDocuCentre Color 500オリジナル感光体（有機感光体）から、表面層がシロキサン結合を有する架橋樹脂からなる感光体Aに取り替えた以外は同様にして、長期使用テストを行った。

【0169】

その結果、20000枚プリント後のトナー帯電量、画質は、実施例1～3、比較例1の結果とほぼ同様となり、補給トナー中のリサイクルトナーの割合が10質量%の場合は、やはり紙上カブリ、プリント画像の画像流れがあり不十分な画質であったが、リサイクルトナーの割合が15質量%以上では問題がなかった。

【0170】

次いで、実施例1で20000枚プリントを行ったオリジナル感光体と、本実施例でリサイクルトナーの割合を15質量%として20000枚プリントを行った感光体Aとを用い、補給トナー中のリサイクルトナーの割合を15質量%とした状態で、各々さらに40000枚までプリントを行い、目視により感光体表面の汚染、傷の評価を行った。

【0171】

その結果、20000枚プリント後には両感光体ともに汚染、傷は見られなかったが、40000枚プリント後では、オリジナル感光体表面には汚染、傷が発生した。これに対し、感光体Aでは、40000枚プリント後でも感光体表面に汚染、傷がほとんど見られず、実用上問題がなかった。

【0172】

【発明の効果】

本発明によれば、転写工程後のクリーニング工程で静電潜像担持体表面から回収された残留トナーを、トナー回収装置を介して現像部またはトナー補給部の中に戻して、リサイクルトナーとして再使用する画像形成方法において、画像ディフェクトなく安定に高品位な画像を提供し続ける画像形成方法を提供することができる。

また本発明によれば、クリーニング工程におけるクリーニング特性を安定させ、静電潜像担持体としての特性を長期に維持できる画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

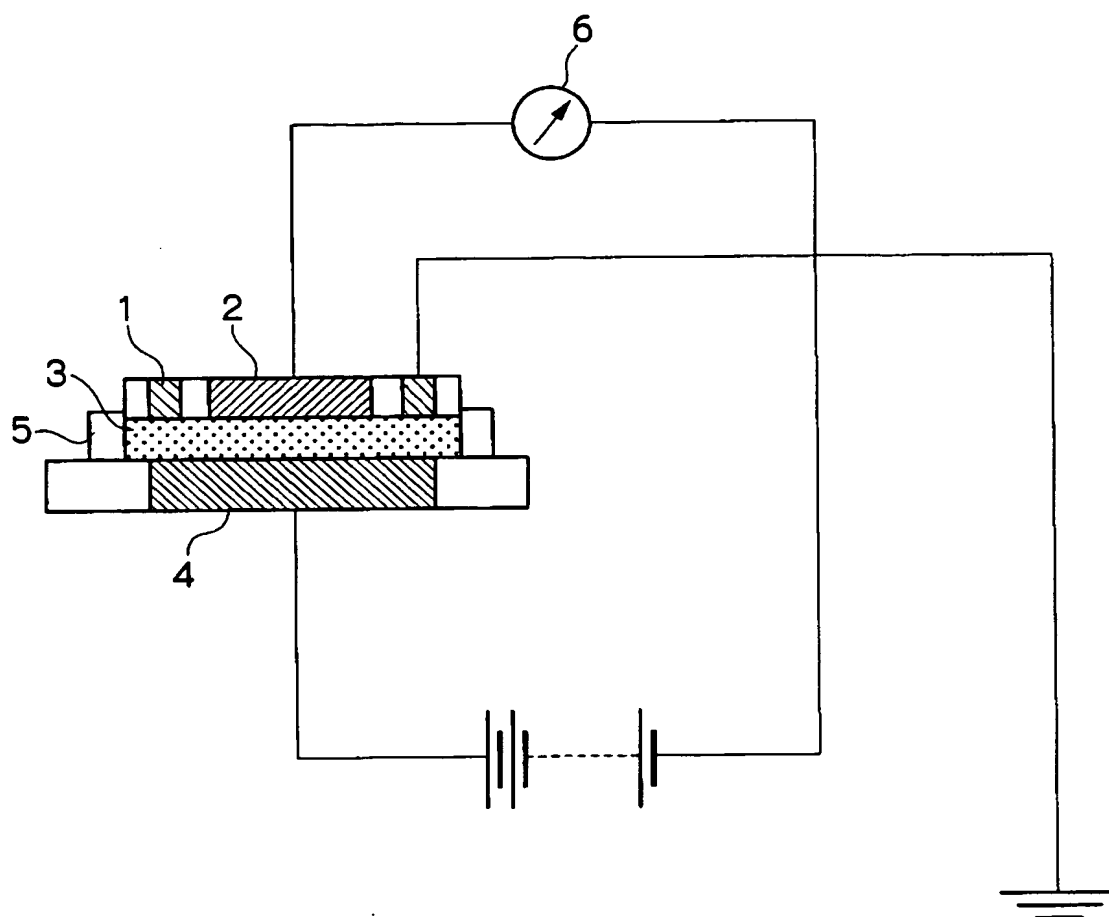
【図 1】 体積固有抵抗値を測定する方法を説明するための概略図である。

【符号の説明】

- 1 ガード電極
- 2 上部電極
- 3 測定試料
- 4 下部電極
- 5 試料保持リング
- 6 エレクトロメータ

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 転写工程後のクリーニング工程で静電潜像担持体表面から回収された残留トナーを、トナー回収装置を介して現像部またはトナー補給部の中に戻して、リサイクルトナーとして再使用する画像形成方法において、画像ディフェクトなく安定に高品位な画像を提供し続ける画像形成方法を提供し、また、クリーニング工程におけるクリーニング特性を安定させ、静電潜像担持体としての特性を長期に維持できる画像形成方法を提供することである。

【解決手段】 帯電工程、静電潜像形成工程、現像工程、転写工程、定着工程、及びクリーニング工程を含む画像形成方法であって、前記クリーニング工程で回収された残留トナーをリサイクルトナーとして再使用し、かつ、前記現像剤に補給される補給トナー全量中の前記リサイクルトナーの割合が、15質量%以上であることを特徴とする画像形成方法である。

【選択図】 なし

特願 2003-140669

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005496]

1. 変更年月日

1996年 5月29日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂二丁目17番22号

氏 名

富士ゼロックス株式会社